

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年1月11日 (11.01.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/02519 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C10M 105/36 // C10N 30:00, 40:30 (74) 代理人: 弁理士 長谷川芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目6番12号 大倉本館 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04465 (81) 指定国 (国内): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) 国際出願日: 2000年7月5日 (05.07.2000) (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/190341 1999年7月5日 (05.07.1999) JP
- (71) 出願人: 日石三菱株式会社 (NIPPON MITSUBISHI OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 下村裕司 (SHIMOMURA, Yuji), 須田 聡 (SUDA, Satoshi); 〒231-0815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社 潤滑油部潤滑油研究所内 Kanagawa (JP), 平野裕之 (HIRANO, Hiroyuki); 〒114-0013 東京都北区東田端1-10-11-202 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: REFRIGERATING OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 冷凍機油組成物

(57) Abstract: A refrigerating oil composition containing an alicyclic dicarboxylic ester compound which has an alicyclic ring and two ester groups represented by the following general formula (1): $-\text{COOR}^1$ (wherein R^1 represents C_{1-18} alkyl) and bonded respectively to two carbon atoms adjacent to each other on the alicyclic ring and which has been obtained using as alcohol ingredients (a) a C_{1-5} aliphatic alcohol and (b) a C_{6-18} aliphatic alcohol.

(57) 要約:

脂環式環および下記一般式 (1)

(上記式中、 R^1 は炭素数1～18のアルキル基を表す。)

で表されるエステル基を2個有し、かつ該エステル基の2個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した脂環式ジカルボン酸エステル化合物であって、アルコール成分として (a) 炭素数1～5の脂肪族アルコールおよび (b) 炭素数6～18の脂肪族アルコールを用いて得られた脂環式ジカルボン酸エステル化合物、を含有する冷凍機油組成物。

| |
|---------------|
| FP04-0242 - |
| 00W0-NM |
| 04.11.09 |
| SEARCH REPORT |

WO 01/02519 A1

明 細 書

冷凍機油組成物

5 技術分野

本発明は冷凍機油組成物に関し、詳しくは脂環式ジカルボン酸エステル化合物を含有することを特徴とする冷凍機油組成物に関する。

背景技術

- 10 近年のオゾン層破壊問題や地球温暖化問題の観点から、冷媒代替化や冷凍システムの高効率化が検討されている。冷媒代替化においては、C F C（クロロフルオロカーボン）やH C F C（ハイドロクロロフルオロカーボン）などの塩素含有冷媒からH F C（ハイドロフルオロカーボン）への切り替えが進められている。
- 15 またその一方で、H F C冷媒も地球温暖化問題の観点からは規制の対象となり得るため、二酸化炭素やアンモニア、ハイドロカーボンなどの自然系冷媒の適用が検討されている。

- このような冷媒代替化の動きにあわせて、代替冷媒用冷凍機油の開発が進められている。冷凍機油には、潤滑性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性、低吸湿性など多くの性能が要求されるため、冷媒の種類や用途によってこれ
- 20 ら要求性能を満たすような化合物が選択される。例えばH F C用冷凍機油としては、冷媒との相溶性を有するエステルやエーテル、カーボネートなどの含酸素化合物、あるいは冷媒相溶性に劣るものの潤滑性や熱・加水分解安定性に優れたアルキルベンゼンなどが使用されている。

- 冷凍システムの高効率化の観点からは、冷凍機油の低粘度化が検討されている。
- 25 エステル系冷凍機油としては特表平3-505602や特開平3-128991などに開示されているような脂肪族多価アルコールと脂肪酸との反応により得ら

れるポリオールエステルが知られており、このようなエステル系冷凍機油を低粘度化する場合、原料に用いる脂肪酸のアルキル基の炭素数が小さいものを選定することは有効な手段の一つである。ところが一般に脂肪酸のアルキル基が小さくなると、得られるエステルの熱・加水分解安定性が低下するという不具合が生じる。

熱・加水分解安定性に優れたエステル系冷凍機油としては特開平 9-221690 に開示されているような脂環式ポリカルボン酸エステルが知られているが、エステル部位の末端アルキル基の炭素数が大きいものは冷媒との相溶性が十分でなく、一方、末端アルキル基の炭素数が小さいものは熱・加水分解安定性に劣る上、潤滑性も十分ではないという問題がある。

このように、高効率化のための低い粘性と高い潤滑性、熱・加水分解安定性および冷媒相溶性とを両立し、同時に他の要求性能をも満たすエステル系冷凍機油は未だ開発されていない。

15 発明の開示

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、HFC冷媒および二酸化炭素やハイドロカーボンなどの自然系冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性等に優れるとともに冷凍システムの高効率化を可能にする冷凍機油組成物を提供することを目的としたものである。

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のエステル油を含有する基油を用いることにより、各種性能に優れた冷凍機油組成物が得られることを見出した。

本発明の冷凍機油組成物は、脂環式環および下記一般式 (1)：



(上記式中、 R^1 は炭素数 1～18 のアルキル基を表す。)

で表されるエステル基を2個有し、かつ該エステル基の2個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した脂環式ジカルボン酸エステル化合物であって、

アルコール成分として、以下に示す(a)および(b):

(a) 炭素数1~5の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1つ

5 のアルコール

(b) 炭素数6~18の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルコール

を用いて得られた脂環式ジカルボン酸エステル化合物、
を含有するものである。

10 前記脂肪族アルコール(a)は、

(i) n-ブタノールおよびn-ペンタノールからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルコール、あるいは

(ii) iso-ブタノールおよびiso-ペンタノールからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルコール

15 であることが好ましい。

また、前記脂肪族アルコール(b)は、好ましくは炭素数6~12、特に好ましくは炭素数7~9、の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルコールである。

さらに、前記アルコール成分として用いられた前記脂肪族アルコール(a)と
20 前記脂肪族アルコール(b)との比(モル比)は、1:99~99:1であることが好ましい。

本発明の冷凍機油組成物は、エポキシ化合物および/またはリン化合物を更に含有することが好ましい。このようなエポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式
25 エポキシ化合物およびエポキシ化脂肪酸モノエステルからなる群から選択される少なくとも1つの化合物が好ましく、中でもグリシジルエステル型エポキシ化合

物および／または脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

本発明の冷凍機用流体組成物(fluid composition)は、前記本発明の冷凍機油組成物と、非塩素含有フロンとを含有するものである。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

本発明にかかる脂環式ジカルボン酸エステル化合物とは、脂環式環および下記一般式(1)で表されるエステル基を2個有し、かつ該エステル基の2個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合しているものであって、



(上記式中、 R^1 は炭素数1～18のアルキル基を表す。)

さらに、アルコール成分として、以下に示す(a)および(b)：

(a) 炭素数1～5の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルコール

15 (b) 炭素数6～18の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコール

を用いて得られたものである。

ここでいう脂環式環としては、シクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロヘプテン環等が挙げられるが、シクロヘキサン環およびシクロヘキセン環が好ましい。さらに、これらの中でもシクロヘキサン環は長期又は過酷な条件下での使用時において粘度上昇が小さいことからより好ましく、シクロヘキセン環は長期又は過酷な条件下での使用時において全酸価の上昇が小さいことからより好ましい。

20 脂環式ジカルボン酸エステル化合物としては、脂環式環と共に上記式(1)で表されるエステル基を2個有することが必要である。エステル基が1個である場合には冷媒相溶性や熱・加水分解安定性が不十分であるため好ましくない。また、

エステル基の個数が3個以上の場合は低温流動性の観点から好ましくない。

また、上記式(1)で表される2個のエステル基は、脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合していることが必要である。脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合していない場合には、熱・加水分解安定性や潤滑性が不十分であるため好ましくない。

さらに、上記式(1)で表される隣接する2個のエステル基の配向は、cis体であってもtrans体であってもよく、また各々単独で用いても、両者の混合物として用いても良い。しかしながら、熱・加水分解安定性の観点からはcis体が好ましく、熱・加水分解安定性と潤滑性との両立という観点からはtrans体が好ましい。

上記式(1)におけるR¹のうち、前記脂肪族アルコール(a)に由来するアルキル基は炭素数1~5のアルキル基であり、熱・加水分解安定性の観点からは炭素数3~5のアルキル基が好ましい。炭素数1~5のアルキル基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであっても良いが、潤滑性の観点からは直鎖状アルキル基が、冷媒相溶性および熱・加水分解安定性の観点からは分岐鎖状アルキル基がそれぞれ好ましい。

炭素数1~5のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、直鎖状または分岐鎖状のプロピル基、直鎖状または分岐鎖状のブチル基、直鎖状または分岐鎖状のペンチル基などが挙げられ、これらの中でも潤滑性の観点からはn-ブチル基、n-ペンチル基が好ましく、熱・加水分解安定性の観点からはiso-ブチル基、iso-ペンチル基が好ましい。

上記式(1)におけるR¹のうち、前記脂肪族アルコール(b)に由来するアルキル基は炭素数6~18のアルキル基であるが、相溶性の観点からは炭素数6~12のアルキル基が好ましく、炭素数7~9のアルキル基がより好ましい。炭素数6~18のアルキル基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであっても良いが、潤滑性の観点からは直鎖状アルキル基が、相溶性および熱・加

水分解安定性の観点からは分岐鎖状アルキル基がそれぞれ好ましい。また、炭素数が18を超えるアルキル基の場合は、冷媒相溶性および低温流動性に劣るため好ましくない。

炭素数6～18のアルキル基としては、具体的には例えば、直鎖状または分岐鎖状のヘキシル基、直鎖状または分岐鎖状のヘプチル基、直鎖状または分岐鎖状のオクチル基、直鎖状または分岐鎖状のノニル基、直鎖状または分岐鎖状のデシル基、直鎖状または分岐鎖状のウンデシル基、直鎖状または分岐鎖状のドデシル基、直鎖状または分岐鎖状のトリデシル基、直鎖状または分岐鎖状のテトラデシル基、直鎖状または分岐鎖状のペンタデシル基、直鎖状または分岐鎖状のヘキサデシル基、直鎖状または分岐鎖状のヘプタデシル基、直鎖状または分岐鎖状のオクタデシル基などが挙げられ、潤滑性と相溶性の両立という観点からはn-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基が好ましく、相溶性と熱・加水分解安定性の両立という観点からはiso-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基が好ましい。

本発明の脂環式ジカルボン酸エステル化合物は、上記(a)成分のアルコールおよび(b)成分のアルコールを用いて得られるエステル化合物であり、以下のものが包含される。

(A) 同一分子中に存在する2つの一般式(1)で表されるエステル基の一方が(a)成分に由来する基であり、他方が(b)成分に由来する基であるエステル、

(B) 同一分子中に存在する2つの一般式(1)で表されるエステル基が共に(a)成分に由来する基であるエステルと、同一分子中に存在する2つの一般式(1)で表されるエステル基が共に(b)成分に由来する基であるエステルとの混合物、

(C) (A)と(B)との混合物。

本発明の脂環式ジカルボン酸エステル化合物としては、上記(A)～(C)の

何れも使用可能であるが、熱・加水分解安定性の点から、(A)または(C)であることが好ましい。

(C)の場合において、(A)と(B)との含有割合については特に制限はないが、熱・加水分解安定性の点から、(A)と(B)との合計量を基準として、(A)が5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらにより好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。

本発明の脂環式ジカルボン酸エステル化合物は、2種以上のアルコールを用いて得られたものであるが、1種のアルコールのみを用いて得られたものは、熱・加水分解安定性、潤滑性、冷媒との相溶性の全てを同時に満足させることができなくなり好ましくない。例えば、上記(a)成分のアルコール1種のみを用いた場合、得られる化合物は熱・加水分解安定性に劣る上、潤滑性も十分ではなくなり好ましくない。また、上記(b)成分のアルコール1種のみを用いた場合、得られる化合物は冷媒との相溶性が十分ではなくなり好ましくない。

さらに、本発明の脂環式ジカルボン酸エステル化合物は、2種以上のアルコールを用いて得られたものであるが、その中でも上記(a)成分のアルコールと(b)成分のアルコールとの両方を用いることが必要である。(a)成分のアルコールのみを2種以上用いても、得られる化合物は熱・加水分解安定性に劣る上、潤滑性も十分ではなくなり好ましくない。また、(b)成分のアルコールのみを2種以上用いても、得られる化合物は冷媒との相溶性が十分ではなくなり好ましくない。

本発明の脂環式ジカルボン酸エステル化合物において、上記式(1)の R^1 のうち、(a)成分のアルコールに由来する R^1 と(b)成分のアルコールに由来する R^1 との比(モル比)は、特に制限されるものではないが、潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性の全てを同時に満足させることができることから1:99~99:1の範囲にあることが好ましい。

さらに、相溶性をより重視する観点からは、上記の比は60:40~99:1

の範囲にあることが好ましく、70 : 30 ~ 99 : 1の範囲にあることがより好ましく、80 : 20 ~ 99 : 1の範囲にあることが最も好ましい。また、熱・加水分解安定性および潤滑性をより重視する観点からは、上記の比は1 : 99 ~ 60 : 40の範囲にあることが好ましく、1 : 99 ~ 50 : 50の範囲にあることがより好ましく、1 : 99 ~ 40 : 60の範囲にあることが最も好ましい。

また、脂環式ジカルボン酸エステル化合物としては、脂環式環上の炭素原子に炭化水素基が1個または複数個結合していても良いことは勿論である。このような炭化水素基としてはアルキル基が好ましく、特に相溶性の点からメチル基が好ましい。

本発明でいう脂環式ジカルボン酸エステル化合物は、上述した構造を有するものである。このようなエステル化合物は所定の酸成分とアルコール成分とを常法にしたがって、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、エステル化触媒の存在下または無触媒下で加熱しながら、エステル化することにより調製される。

脂環式ジカルボン酸エステル化合物の酸成分としては、シクロアルカンジカルボン酸、シクロアルケンジカルボン酸またはこれらの酸無水物であって、2個のエステル基は脂環式環上の互いに隣接した炭素原子に結合したものが挙げられ、これらは1種または2種以上の混合物として用いることが可能である。具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびそれらの酸無水物が開示される。このうち、調製したエステル化合物の長期又は過酷な条件下での使用時における粘度の上昇を抑えるという観点からは、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸およびそれらの酸無水物が好ましく、この中でもより相

溶性に優れることから 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸がより好ましい。一方、長期又は過酷な条件下での使用時における全酸価の上昇を抑えるという観点からは、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびそれらの酸無水物が好ましく、この中でも相溶性および熱・加水分解安定性により優れることから 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸がより好ましい。

これら、脂環式ジカルボン酸およびその無水物の製造方法には特に制限はなく、任意の方法で得られたものが使用可能である。具体的には例えば、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸は、ブタジエンとマレイン酸無水物とを、ベンゼン溶媒中、100℃で反応せしめて得ることができる。

脂環式ジカルボン酸エステル化合物のアルコール成分のうち、前記 (a) 成分のアルコールとしては、炭素数 1~5 の直鎖状のアルコールまたは炭素数 3~5 の分岐鎖状のアルコールが挙げられる。具体的には例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、iso-プロパノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、iso-ペンタノールなどが挙げられ、これらの中でも潤滑性の観点からは n-ブタノール、n-ペンタノールが好ましく、熱・加水分解安定性の観点からは iso-ブタノール、iso-ペンタノールが好ましい。

一方、前記 (b) 成分のアルコールとしては、炭素数 6~18 の直鎖状のアルコールまたは炭素数 6~18 の分岐鎖状のアルコールが挙げられる。具体的には例えば、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール、iso-ヘキサノール、2-メチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール

ル、*iso*-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、*iso*-オクタノール、3,5,5-トリメチルヘキサノール、*iso*-デカノール、*iso*-テトラデカノール、*iso*-ヘキサデカノール、*iso*-オクタデカノール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノールなどが挙げられ、潤滑性と相溶性の両立という観点からは*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノールが好ましく、相溶性と熱・加水分解安定性の両立という観点からは*iso*-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、3,5,5-トリメチルヘキサノールが好ましい。

エステル化反応を行うに際し、前記アルコールの(a)成分と(b)成分の総量としては、例えば酸1当量に対して1.0~1.5当量、好ましくは1.05~1.2当量用いられる。

更に、上記酸成分およびアルコール成分の代わりに、当該酸成分の低級アルコールエステル及び/又は当該アルコールの酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いて、エステル交換反応により本発明に係る脂環式ジカルボン酸エステル化合物を得ることも可能である。

エステル化触媒としては、ルイス酸類、アルカリ金属塩、スルホン酸類等が例示され、具体的に、ルイス酸としては、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体等が例示され、アルカリ金属塩としては、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等が例示され、更にスルホン酸類としては、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸等が例示される。その使用量は、例えば、原料である酸成分及びアルコール成分の総量に対して、0.1~1質量%程度用いられる。このうち、得られた脂環式ジカルボン酸エステル化合物の熱・加水分解安定性に及ぼす影響を考慮すると、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体などのルイス酸類が好ましく、中でも反応効率の点でスズ誘導体が特に好ましい。

エステル化する際の温度としては150~230℃が例示され、通常3~30

時間で反応は完結する。

エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下又は常圧下において留去し、引き続いて慣用の精製方法、例えば液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理などの吸着精製処理等により、エステル化合物を精製することができる。

- 5 本発明の冷凍機油組成物における脂環式ジカルボン酸エステル化合物の含有量には特に制限はないが、脂環式ジカルボン酸エステル化合物の有する優れた各種性能をより引き出すことができることから、冷凍機油組成物全量基準で5質量%以上含有することが好ましく、10質量%以上含有することがより好ましく、30質量%以上含有することがさらにより好ましく、50質量%以上含有することが最も好ましい。

- 10 本発明の冷凍機油組成物において、脂環式ジカルボン酸エステル化合物は、主として基油として用いられる。本発明の冷凍機油組成物の基油としては、脂環式ジカルボン酸エステル化合物のみを用いても良いが、これに加えて、ポリオールエステルやコンプレックスエステル等の本発明で規定する脂環式ジカルボン酸エ
15 ステル化合物以外のエステル、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテルなどの酸素を含有する合成油を併用して用いても良い。

- 20 酸素を含有する合成油を配合する場合の配合量には特に制限はない。しかしながら、熱効率の向上と冷凍機油の熱・加水分解安定性との両立という観点からは、脂環式ジカルボン酸エステル化合物100重量部に対して、それ以外の酸素を含有する合成油が150重量部以下であることが好ましく、100重量部以下であることがより好ましい。

- 25 本発明の冷凍機油組成物は、脂環式ジカルボン酸エステル化合物並びに必要なに応じて酸素を含有する合成油を含有するものであり、主にこれらを基油として用いる。本発明の冷凍機油組成物は、添加剤未添加の状態でも好適に用いることができるが、必要に応じて各種添加剤を配合した形で使用することもできる。

本発明の冷凍機油組成物の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステルおよび亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸または亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

具体的には例えば、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェートなどが挙げられる。酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホスフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、

ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリ
デシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジベンタ
デシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタ
デシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイ
5 ルアシッドホスフェートなどが挙げられる。酸性リン酸エステルのアミン塩とし
ては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、
ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルア
ミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、
ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、
10 トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、
トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチル
アミンなどのアミンとの塩が挙げられる。塩素化リン酸エステルとしては、トリ
ス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリ
ス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス [ジ (クロロアル
15 ルキル)] ホスフェートなどが挙げられる。亜リン酸エステルとしては、ジブチル
ホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチル
ホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホス
ファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホ
スファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホ
20 スファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプ
チルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリ
デシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、
トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファ
イトなどが挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

25 これらのリン化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は
特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合

計量基準)でその含有量が0.01~5.0質量%、より好ましくは0.02~3.0質量%となるような量のリン化合物を配合することが望ましい。

また、本発明の冷凍機油組成物において、その熱・加水分解安定性をさらに改良するために、

- 5 (1)フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (2)アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (3)グリシジルエステル型エポキシ化合物
- (4)アリルオキシラン化合物
- (5)アルキルオキシラン化合物
- 10 (6)脂環式エポキシ化合物
- (7)エポキシ化脂肪酸モノエステル
- (8)エポキシ化植物油

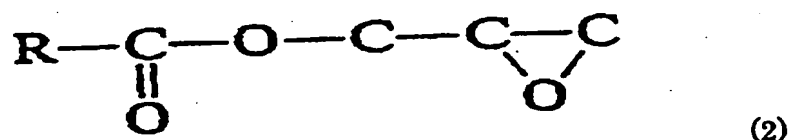
からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することができる。

- 15 (1)フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテルまたはアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1~13のアルキル基を1~3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4~10のアルキル基を1個有するもの、例えば*n*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*i*-ブチル
- 20 フェニルグリシジルエーテル、*sec*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルなどが好ましいものとして例示できる。

- 25 (2)アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル

ーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、
 5 ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルなどが例示できる。

(3)グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。



10 (上記式において、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表す。)

上記式において、Rは炭素数1～18の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、炭素数6～18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数7
 15 ～18のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数5～15のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、フェニル基および炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

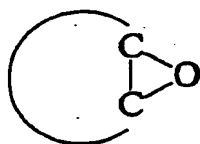
グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジル-2,2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベン
 20 ゾエート、グリシジル-tert-ブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが例示できる。

(4)アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシスチレン、アルキル-1,2-エポキシスチレンなどが例示できる。

(5)アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシブタン、

1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 1, 2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1, 2-エポキシイコサンなどが例示できる。

(6)脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(3)で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。



(3)

脂環式エポキシ化合物としては、具体的には例えば、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)-スビロ(1, 3-ジオキサン-5, 3'-[7]オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサンなどが例示できる。

(7)エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数12~20の脂肪酸と炭素数1~8のアルコールまたはフェノール、アルキルフェノールとのエステルなどが例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチ

ル、ヘキシル、ペンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニルおよびブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

(8)エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物などが例示できる。

5 これらのエポキシ化合物の中でも、より熱・加水分解安定性を向上させることができることから、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

10 これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）でその含有量が0.1～5.0質量%、より好ましくは0.2～2.0質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

15 また、上記リン化合物およびエポキシ化合物を2種以上併用してもよいことは勿論である。

20 さらに本発明における冷凍機油組成物に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えばジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系の酸化防止剤、フェニル- α -ナフチルアミン、N,N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛などの摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤等の添加剤を単独で、または数種類組み合わせて配合することも可能である。これらの添加剤の合計配合量は特に制限されないが、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）で好ましくは10質量%以下、より好ましくは5

25 質量%以下である。

本発明の冷凍機油組成物の動粘度は特に限定されないが、 40°C における動粘度が好ましくは $3\sim 100\text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $4\sim 50\text{ mm}^2/\text{s}$ 、最も好ましくは $5\sim 40\text{ mm}^2/\text{s}$ とすることができる。また、 100°C における動粘度は好ましくは $1\sim 20\text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $2\sim 10\text{ mm}^2/\text{s}$ とすることができる。さらに、低粘度化しても熱・加水分解安定性が良好であるという本発明の冷凍機油の特徴は、 40°C における動粘度が好ましくは $5\sim 35\text{ mm}^2/\text{s}$ 、より好ましくは $5\sim 25\text{ mm}^2/\text{s}$ 、さらにより好ましくは $5\sim 20\text{ mm}^2/\text{s}$ 、最も好ましくは $5\sim 15\text{ mm}^2/\text{s}$ の場合により顕著となる。

また、本発明の冷凍機油組成物の体積抵抗率は特に限定されないが、好ましくは $1.0\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、より好ましくは $1.0\times 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、最も好ましくは $1.0\times 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上とすることができる。特に、密閉型冷凍機用に用いる場合には高い電気絶縁性が必要となる傾向にある。なお、本発明において、体積抵抗率とは、JIS C 2101「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定した 25°C での値を表す。

本発明の冷凍機油組成物の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油組成物全量基準で好ましくは 200 ppm 以下、より好ましくは 100 ppm 以下、最も好ましくは 50 ppm 以下とすることができる。特に密閉型の冷凍機用に用いる場合には、油の熱・加水分解安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量が少ないことが求められる。

また、本発明の冷凍機油組成物の全酸価は特に限定されないが、冷凍機または配管に用いられている金属への腐食を防止するため、好ましくは 0.1 mg KOH/g 以下、より好ましくは 0.05 mg KOH/g 以下とすることができる。なお、本発明において、全酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」に準拠して測定した全酸価の値を表す。

また、本発明の冷凍機油組成物の灰分は特に限定されないが、本発明の冷凍機油組成物の熱・加水分解安定性を高めスラッジ等の発生を抑制するため、好まし

くは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下とすることができる。なお、本発明において、灰分とは、JIS K 2272「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に準拠して測定した灰分の値を表す。

本発明の冷凍機用組成物を用いる冷凍機に用いられる冷媒は、HFC冷媒、パーフルオロエーテル類などの含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテルなどの非フッ素含有エーテル系冷媒および二酸化炭素や炭化水素などの自然系冷媒であるが、これらは各々単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。

HFC冷媒としては、炭素数1～3、好ましくは1～2のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、ジフルオロメタン(HFC-32)、トリフルオロメタン(HFC-23)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)などのHFC、またはこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。これらの冷媒は用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばHFC-32単独；HFC-23単独；HFC-134a単独；HFC-125単独；HFC-134a/HFC-32=60～80質量%/40～20質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=40～70質量%/60～30質量%の混合物；HFC-125/HFC-143a=40～60質量%/60～40質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=60質量%/30質量%/10質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=40～70質量%/15～35質量%/5～40質量%の混合物；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=35～55質量%/1～15質量%/40～60質量%の混合物などが好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、HFC-134a/HFC-32=70/30質量%の混合物；HFC-32/HFC-125

= 60 / 40 質量%の混合物 ; HFC-32 / HFC-125 = 50 / 50 質量%の混合物 (R410A); HFC-32 / HFC-125 = 45 / 55 質量%の混合物 (R410B); HFC-125 / HFC-143a = 50 / 50 質量%の混合物 (R507C); HFC-32 / HFC-125 / HFC-134a = 30 / 10 / 60 質量%の混合物 ; HFC-32 / HFC-125 / HFC-134a = 23 / 25 / 52 質量%の混合物 (R407C); HFC-32 / HFC-125 / HFC-134a = 25 / 15 / 60 質量%の混合物 (R407E); HFC-125 / HFC-134a / HFC-143a = 44 / 4 / 52 質量%の混合物 (R404A) などが挙げられる。

- 10 また、自然系冷媒としては二酸化炭素や炭化水素などが挙げられる。ここで、炭化水素冷媒としては、25℃、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には炭素数1～5、好ましくは1～4のアルカン、シクロアルカン、アルケンまたはこれらの混合物である。具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、シクロブタン、
- 15 メチルシクロプロパンまたはこれらの2種以上の混合物などがあげられる。これらの中でも、プロパン、ブタン、イソブタンまたはこれらの混合物が好ましい。

- 本発明に係る冷凍機油組成物は、通常、冷凍機中においては上述したような冷媒と混合された冷凍機用流体組成物の形で存在している。この流体組成物における冷凍機油組成物と冷媒との配合割合は特に制限されないが、冷媒100重量部
- 20 に対して冷凍機油組成物が好ましくは1～500重量部、より好ましくは2～400重量部である。

- 本発明の冷凍機油組成物は、その優れた電気特性や低い吸湿性から、あらゆる冷凍機の冷媒圧縮機の潤滑油として用いられる。使用される冷凍機としては、具体的にはルームエアコン、パッケージエアコン、冷蔵庫、自動車用エアコン、除湿機、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等が挙げられる。また、本発明の冷凍機油組成物は、密閉型圧縮機を有す
- 25

る冷凍機に特に好ましく用いられる。さらに、本発明の冷凍機油組成物は、往復動式、回転式、遠心式等の何れの形式の圧縮機にも使用可能である。

本発明の組成物を好適に用いることのできる冷凍サイクルの構成としては、代表的には、圧縮機、凝縮器、膨張機構および蒸発器、必要に応じて乾燥器を具備するものが例示される。

圧縮機としては、(1) 冷凍機油を貯留する密閉容器内に、回転子と固定子からなるモータと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器内に滞留する高圧容器方式の圧縮機、(2) 冷凍機油を貯留する密閉容器内に、回転子と固定子からなるモータと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器外へ直接排出される低圧容器方式の圧縮機、等が例示される。

モータ部の電機絶縁システム材料である絶縁フィルムとしては、ガラス転移点 50℃以上の結晶性プラスチックフィルム、具体的には例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の絶縁フィルム、あるいはガラス転移温度の低いフィルム上にガラス転移温度の高い樹脂層を被覆した複合フィルムが、引っ張り強度特性、電気絶縁特性の劣化現象が生じにくく、好ましく用いられる。また、モータ部に使用されるマグネットワイヤとしては、ガラス転移温度 120℃以上のエナメル被覆、例えば、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミド等の単一層、あるいはガラス転移温度の低い層を下層に、高い層を上層に複合被覆したエナメル被覆を有するものが好ましく用いられる。複合被覆したエナメル線としては、ポリエステルイミドを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの (A I / E I)、ポリエステルを下層に、

ポリアミドイミドを上層に被覆したもの（A I / P E）等が挙げられる。

乾燥器に充填する乾燥剤としては、細孔径 3.3 オングストローム以下、25℃の炭酸ガス分圧 250 mmHg における炭酸ガス吸収容量が、1.0%以下であるケイ酸、アルミン酸アルカリ金属複合塩よりなる合成ゼオライトが好ましく用いられる。具体的には例えば、ユニオン昭和（株）製の商品名 XH-9, XH-10, XH-11, XH-600 等が挙げられる。

〔実施例〕

以下、実施例および比較例により本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

10 実施例 1～20 および比較例 1～13

実施例および比較例に用いた基油および添加剤は以下の通りである。これらを表 1～8 に示す通り配合し、実施例 1～20 および比較例 1～13 の試料油を調製した。得られた各試料油の性状（40℃および 100℃における動粘度、全酸価）を表 1～8 に示す。

15 〔基油〕

基油 1：4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、n-ブタノールおよび n-ヘプタノールから得られるエステル

（エステル 1：15 質量%、エステル 5：5 質量%、エステル 7：80 質量%）

基油 2：4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、i-ブタノールおよび n-ヘプタノールから得られるエステル

（エステル 2：26 質量%、エステル 6：2 質量%、エステル 7：72 質量%）

基油 3：4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、n-ブタノールおよび 2-エチルヘキサノールから得られるエステル

（エステル 3：13 質量%、エステル 5：6 質量%、エステル 8：81 質量%）

25 基油 4：4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、i-ブタノールおよび 2-エチルヘキサノールから得られるエステル

(エステル4 : 24質量%、エステル6 : 2質量%、エステル8 : 74質量%)

基油5 : 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、i-ブタノールおよび2-エチルヘキサノールから得られるエステル

(エステル4 : 40質量%、エステル6 : 8質量%、エステル8 : 52質量%)

- 5 基油6 : 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびi-ブタノールから得られるエステルと、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸および2-エチルヘキサノールから得られるエステルの混合物

(エステル6 : 50質量%、エステル8 : 50質量%)

- 10 基油7 : 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびn-ブタノールから得られるエステル

(エステル5 : 100質量%)

基油8 : 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびi-ブタノールから得られるエステル

(エステル6 : 100質量%)

- 15 基油9 : 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸およびn-ヘプタノールから得られるエステル

(エステル7 : 100質量%)

基油10 : 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸および2-エチルヘキサノールから得られるエステル

- 20 (エステル8 : 100質量%)

基油11 : 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、i-ブタノールおよび3, 5, 5-トリメチルヘキサノールから得られるエステル

(エステル6 : 18質量%、エステル9 : 56質量%、エステル10 : 26質量%)

- 25 基油12 : 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、i-ブタノールおよびi-ノナノールから得られるエステル

(エステル6 : 7質量%、エステル11 : 43質量%、エステル12 : 50質量%)

基油 13 : 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、n-ブタノールおよび i-デカノールから得られるエステル

(エステル 5 : 20 質量%、エステル 13 : 47 質量%、エステル 14 : 33 質量%)

5 基油 14 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、n-ブタノールおよび n-ヘブタノールから得られるエステル

(エステル 15 : 13 質量%、エステル 19 : 6 質量%、エステル 21 : 81 質量%)

10 基油 15 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、i-ブタノールおよび n-ヘブタノールから得られるエステル

(エステル 16 : 25 質量%、エステル 20 : 2 質量%、エステル 21 : 73 質量%)

基油 16 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、n-ブタノールおよび 2-エチルヘキサノールから得られるエステル

15 (エステル 17 : 14 質量%、エステル 19 : 4 質量%、エステル 22 : 82 質量%)

基油 17 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、i-ブタノールおよび 2-エチルヘキサノールから得られるエステル

20 (エステル 18 : 23 質量%、エステル 20 : 4 質量%、エステル 22 : 73 質量%)

基油 18 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、i-ブタノールおよび 2-エチルヘキサノールから得られるエステル

(エステル 18 : 38 質量%、エステル 20 : 12 質量%、エステル 22 : 50 質量%)

25 基油 19 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸および i-ブタノールから得られるエステルと、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸および 2-エチルヘキサ

ノールから得られるエステル混合物

(エステル 20 : 50 質量%、エステル 22 : 50 質量%)

基油 20 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸およびn-ブタノールから得られるエステル

5 (エステル 19 : 100 質量%)

基油 21 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸およびi-ブタノールから得られるエステル

(エステル 20 : 100 質量%)

10 基油 22 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸およびn-ヘプタノールから得られるエステル

(エステル 21 : 100 質量%)

基油 23 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸および2-エチルヘキサノールから得られるエステル

(エステル 22 : 100 質量%)

15 基油 24 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、i-ブタノールおよび3, 5, 5-トリメチルヘキサノールから得られるエステル

(エステル 20 : 18 質量%、エステル 23 : 56 質量%、エステル 24 : 26 質量%)

20 基油 25 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、i-ブタノールおよびi-ノナノールから得られるエステル

(エステル 20 : 7 質量%、エステル 25 : 43 質量%、エステル 26 : 50 質量%)

基油 26 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、n-ブタノールおよびi-デカノールから得られるエステル

25 (エステル 19 : 20 質量%、エステル 27 : 47 質量%、エステル 28 : 33 質量%)

基油 27 : 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸と、n-テトラデカノールおよびi-デカノールの混合アルコール（モル比=50 : 50）とのジエステル

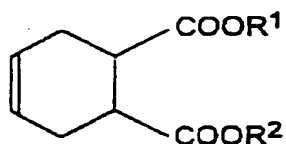
5 基油 28 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸と、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールおよび2-エチルヘキサノールの混合アルコール（モル比=50 : 50）とのジエステル

基油 29 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸と、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールおよびシクロヘキサノールの混合アルコール（モル比=50 : 50）とのジエステル

10 基油 30 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸と、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールおよび2, 6-ジメチル-4-ヘプタノールの混合アルコール（モル比=50 : 50）とのジエステル

15 基油 31 : 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸と、n-ノナノールおよび2, 6-ジメチル-4-ヘプタノールの混合アルコール（モル比=50 : 50）とのジエステル

[基油 1 ~ 13 におけるシクロヘキサンジカルボン酸エステル 1 ~ 14]



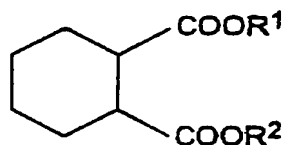
20 エステル 1 R¹ : n-ブチル基、R² : n-ヘプチル基
エステル 2 R¹ : i-ブチル基、R² : n-ヘプチル基
エステル 3 R¹ : n-ブチル基、R² : 2-エチルヘキシル基
エステル 4 R¹ : i-ブチル基、R² : 2-エチルヘキシル基
エステル 5 R¹ : n-ブチル基、R² : n-ブチル基
エステル 6 R¹ : i-ブチル基、R² : i-ブチル基

- エステル 7 R^1 : n-ヘブチル基、 R^2 : n-ヘブチル基
エステル 8 R^1 : 2-エチルヘキシル基、 R^2 : 2-エチルヘキシル基
エステル 9 R^1 : i-ブチル基、 R^2 : 3, 5, 5-トリメチルヘキシル基
エステル 10 R^1 : 3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、 R^2 : 3, 5, 5-トリメチルヘキシル基

5

- エステル 11 R^1 : i-ブチル基、 R^2 : i-ノニル基
エステル 12 R^1 : i-ノニル基、 R^2 : i-ノニル基
エステル 13 R^1 : n-ブチル基、 R^2 : i-デシル基
エステル 14 R^1 : i-デシル基、 R^2 : i-デシル基

10 [基油 14~26におけるシクロヘキサンジカルボン酸エステル 15~28]



15

- エステル 15 R^1 : n-ブチル基、 R^2 : n-ヘブチル基
エステル 16 R^1 : i-ブチル基、 R^2 : n-ヘブチル基
エステル 17 R^1 : n-ブチル基、 R^2 : 2-エチルヘキシル基
エステル 18 R^1 : i-ブチル基、 R^2 : 2-エチルヘキシル基
エステル 19 R^1 : n-ブチル基、 R^2 : n-ブチル基
エステル 20 R^1 : i-ブチル基、 R^2 : i-ブチル基
エステル 21 R^1 : n-ヘブチル基、 R^2 : n-ヘブチル基
エステル 22 R^1 : 2-エチルヘキシル基、 R^2 : 2-エチルヘキシル基
エステル 23 R^1 : i-ブチル基、 R^2 : 3, 5, 5-トリメチルヘキシル基
エステル 24 R^1 : 3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、 R^2 : 3, 5, 5-トリメチルヘキシル基
エステル 25 R^1 : i-ブチル基、 R^2 : i-ノニル基

20

エステル 2 6 R¹: i-ノニル基、R²: i-ノニル基

エステル 2 7 R¹: n-ブチル基、R²: i-デシル基

エステル 2 8 R¹: i-デシル基、R²: i-デシル基

[添加剤]

5 添加剤 1: グリシジル-2, 2-ジメチルオクタノエート

添加剤 2: トリクレジルホスフェート

次に、上記の各試料油について、以下に示す試験を行った。

(冷媒との相溶性試験)

10 J I S - K - 2 2 1 1 「冷凍機油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して、
H F C 1 3 4 a 冷媒 4 0 g に対して各試料油を 1 0 g 配合し、冷媒と試料油が -
1 0 °C において相互に溶解しあっているか、分離または白濁しているかを観察し
た。得られた結果を表 1 ~ 8 に示す。

(絶縁特性試験)

15 J I S - C - 2 1 0 1 「電気絶縁油試験方法」に準拠して、2 5 °C における各
試料油の体積抵抗率を測定した。得られた結果を表 1 ~ 8 に示す。

(熱・加水分解安定性試験 I)

20 含有水分量を 1 0 0 0 p p m に調整した試料油 9 0 g をオートクレーブに秤取
し、H F C 1 3 4 a 冷媒 1 0 g と触媒 (鉄、銅、アルミの各線) を封入したあと、
2 0 0 °C に加熱し、2 週間後の試料油の外観、触媒の外観、試料油の体積抵抗率、
試料油の全酸価を測定した。得られた結果を表 1 ~ 8 に示す。

(潤滑性試験)

25 A S T M D 2 6 7 0 “FALEX WEAR TEST” に準拠して、試
料油の温度 1 0 0 °C の条件下で、慣らし運転を 1 5 0 l b 荷重の下に 1 分行った
後に、2 5 0 l b 荷重の下に 2 時間試験機を運転した。各試料油について試験後
のテストジャーナル (ピン) の摩耗量を測定した。得られた結果を表 1 ~ 8 に示
す。

(熱・加水分解安定性試験 II)

J I S K 2540 に準拠して、50 ml ビーカーに試料油 30 g を秤取し、アルミホイルでふたをした後、回転板の取り付けられた 150 °C 恒温槽内に静置し、7 日後の試料油の外観、40 °C における動粘度、全酸価を測定した。得られた結果を表 1、4、5、7 に示す。

5

【表 1】

| | | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | |
|------------------------------|---------------------------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------|
| 基油 (質量%) | | | 1 (100) | 2 (100) | 3 (100) | 4 (100) | 5 (100) | |
| 添加剤 (質量%) | | | - | - | - | - | - | |
| 動粘度 | 40°C(mm ² /s) | | 10.5 | 10.3 | 16.5 | 15.1 | 12.8 | |
| | 100°C(mm ² /s) | | 3.0 | 2.5 | 3.2 | 3.0 | 2.7 | |
| 全酸価(mgKOH/g) | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| 相溶性 | | | 相溶 | 相溶 | 相溶 | 相溶 | 相溶 | |
| 体積抵抗率(Ω・cm) | | | 1.2×10 ¹² | 1.0×10 ¹² | 1.5×10 ¹² | 3.0×10 ¹² | 1.0×10 ¹² | |
| 熱・加水分解安定性試験Ⅰ | 試料油外観 | | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | |
| | 触媒外観 | Cu | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | |
| | | Fe | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | |
| | | Al | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | |
| | 体積抵抗率(Ω・cm) | | 1.0×10 ¹¹ | 5.5×10 ¹¹ | 2.5×10 ¹¹ | 7.0×10 ¹¹ | 4.2×10 ¹¹ | |
| | 全酸価(mgKOH/g) | | 1.25 | 0.90 | 0.35 | 0.30 | 0.32 | |
| | FALEX試験 | | ピン摩耗量(mg) | 17 | 18 | 22 | 21 | 24 |
| | 熱・加水分解安定性試験Ⅱ | 試料油外観 | | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| 動粘度 40°C(mm ² /s) | | 15.9 | 15.4 | 25.0 | 22.5 | 18.9 | | |
| 全酸価(mgKOH/g) | | 1.57 | 1.32 | 1.45 | 1.28 | 1.56 | | |

10

【表 2】

| | | | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 |
|-------------------|---------------------------|----|----------------------|----------------------|----------------------|
| 基油 (質量%) | | | 6 (100) | 4 (99.8) | 4 (99) |
| 添加剤 (質量%) | | | - | 1 (0.2) | 2 (1) |
| 動粘度 | 40°C(mm ² /s) | | 13.3 | 15.1 | 15.1 |
| | 100°C(mm ² /s) | | 2.8 | 3.0 | 3.0 |
| 全酸価(mgKOH/g) | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 相溶性 | | | 相溶 | 相溶 | 相溶 |
| 体積抵抗率(Ω・cm) | | | 2.8×10 ¹² | 6.2×10 ¹¹ | 2.8×10 ¹² |
| 熱・加水分解安定 性試験 I | 試料油外観 | | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 触媒外観 | Cu | 光沢減少 | 変化なし | 変化なし |
| | | Fe | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | | Al | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 体積抵抗率(Ω・cm) | | 3.9×10 ¹⁰ | 1.0×10 ¹² | 4.8×10 ¹¹ |
| | 全酸価(mgKOH/g) | | 0.69 | 0.05 | 0.52 |
| FALEX試験 | ピン摩耗量(mg) | | 25 | 20 | 9 |

【表 3】

| | | | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|-------------------|--------------------------|----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 基油 (質量%) | | | 7 (100) | 8 (100) | 9 (100) | 10 (100) |
| 添加剤 (質量%) | | | - | - | - | - |
| 動粘度 | 40℃(mm ² /s) | | 6.7 | 9.1 | 11.0 | 17.7 |
| | 100℃(mm ² /s) | | 1.9 | 2.1 | 2.7 | 3.4 |
| 全酸価(mgKOH/g) | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 相溶性 | | | 相溶 | 相溶 | 相分離 | 相分離 |
| 体積抵抗率(Ω・cm) | | | 1.7×10 ¹² | 3.4×10 ¹¹ | 4.6×10 ¹² | 8.9×10 ¹¹ |
| 熱・加水分解安定 性試験 I | 試料油外観 | | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 触媒外観 | Cu | 光沢減少 | 光沢減少 | 変化なし | 変化なし |
| | | Fe | 黒化 | 一部黒化 | 変化なし | 変化なし |
| | | Al | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 体積抵抗率(Ω・cm) | | 3.2×10 ¹⁰ | 2.5×10 ¹⁰ | 6.8×10 ¹¹ | 4.8×10 ¹⁰ |
| | 全酸価(mgKOH/g) | | 2.33 | 1.18 | 1.36 | 0.30 |
| | FALEX試験 | | ピン摩耗量(mg) | 28 | 30 | 17 |

5 【表 4】

| | | | 実施例9 | 実施例 10 | 実施例 11 |
|------------------|------------------------------|----|----------------------|----------------------|----------------------|
| 基油 (質量%) | | | 11 (100) | 12 (100) | 13 (100) |
| 添加剤 (質量%) | | | - | - | - |
| 動粘度 | 40°C(mm ² /s) | | 15.3 | 16.5 | 11.9 |
| | 100°C(mm ² /s) | | 3.0 | 3.3 | 2.7 |
| 全酸価(mgKOH/g) | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 相溶性 | | | 相溶 | 相溶 | 相溶 |
| 体積抵抗率(Ω・cm) | | | 9.9×10 ¹² | 9.0×10 ¹² | 1.8×10 ¹³ |
| 熱・加水分解安定 性試験Ⅰ | 試料油外観 | | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 触媒外観 | Cu | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | | Fe | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | | Al | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 体積抵抗率(Ω・cm) | | 1.8×10 ¹² | 2.0×10 ¹² | 3.6×10 ¹² |
| | 全酸価(mgKOH/g) | | 0.45 | 0.39 | 0.69 |
| | FALEX試験 | | ピン摩耗量(mg) | 15 | 14 |
| 熱・加水分解安定 性試験Ⅱ | 試料油外観 | | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 動粘度 40°C(mm ² /s) | | 23.2 | 24.5 | 18.1 |
| | 全酸価(mgKOH/g) | | 1.61 | 1.38 | 1.29 |

【表 5】

| | | | 実施例 12 | 実施例 13 | 実施例 14 | 実施例 15 | 実施例 16 |
|--------------------|-----------------------------|----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 基油 (質量%) | | | 14 (100) | 15 (100) | 16 (100) | 17 (100) | 18 (100) |
| 添加剤 (質量%) | | | - | - | - | - | - |
| 動粘度 | 40℃(mm ² /s) | | 11.0 | 10.9 | 17.0 | 15.6 | 12.7 |
| | 100℃(mm ² /s) | | 3.1 | 2.6 | 3.3 | 3.1 | 2.7 |
| 全酸価(mgKOH/g) | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 相溶性 | | | 相溶 | 相溶 | 相溶 | 相溶 | 相溶 |
| 体積抵抗率(Ω・cm) | | | 6.5×10 ¹² | 7.0×10 ¹² | 8.7×10 ¹² | 4.9×10 ¹³ | 2.9×10 ¹³ |
| 熱・加水分解安定 性試験 I | 試料油外観 | | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 触媒外観 | Cu | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | | Fe | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | | Al | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 体積抵抗率(Ω・cm) | | 9.2×10 ¹¹ | 1.1×10 ¹² | 2.5×10 ¹² | 5.6×10 ¹² | 4.9×10 ¹² |
| | 全酸価(mgKOH/g) | | 1.09 | 0.81 | 0.31 | 0.39 | 0.29 |
| | FALEX試験 | | ピン摩耗量(mg) | 22 | 21 | 18 | 17 |
| 熱・加水分解安定 性試験 II | 試料油外観 | | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 動粘度 40℃(mm ² /s) | | 12.0 | 12.1 | 18.9 | 17.1 | 13.8 |
| | 全酸価(mgKOH/g) | | 3.05 | 3.47 | 3.29 | 3.15 | 3.54 |

【表 6】

| | | | 実施例 17 | 比較例 5 | 比較例 6 | 比較例 7 | 比較例 8 |
|-------------------|--------------------------|----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 基油 (質量%) | | | 19 (100) | 20 (100) | 21 (100) | 22 (100) | 23 (100) |
| 添加剤 (質量%) | | | - | - | - | - | - |
| 動粘度 | 40℃(mm ² /s) | | 14.1 | 7.2 | 9.8 | 11.8 | 18.2 |
| | 100℃(mm ² /s) | | 2.9 | 2.0 | 2.2 | 2.8 | 3.4 |
| 全酸価(mgKOH/g) | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 相溶性 | | | 相溶 | 相溶 | 相溶 | 相分離 | 相分離 |
| 体積抵抗率(Ω・cm) | | | 3.1×10 ¹³ | 5.8×10 ¹² | 9.1×10 ¹¹ | 1.0×10 ¹³ | 9.7×10 ¹² |
| 熱・加水分解安定 性試験 I | 試料油外観 | | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 触媒外観 | Cu | 光沢減少 | 光沢減少 | 光沢減少 | 変化なし | 変化なし |
| | | Fe | 変化なし | 黒化 | 一部黒化 | 変化なし | 変化なし |
| | | Al | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 体積抵抗率(Ω・cm) | | 7.2×10 ¹¹ | 9.1×10 ¹⁰ | 7.5×10 ¹⁰ | 8.7×10 ¹¹ | 2.8×10 ¹² |
| | 全酸価(mgKOH/g) | | 0.62 | 2.15 | 1.23 | 1.59 | 0.28 |
| FALEX試験 | ピン摩耗量(mg) | | 25 | 32 | 29 | 21 | 19 |

【表 7】

| | | | 実施例 18 | 実施例 19 | 実施例 20 |
|------------------|------------------------------|----|----------------------|----------------------|----------------------|
| 基油 (質量%) | | | 24 (100) | 25 (100) | 26 (100) |
| 添加剤 (質量%) | | | - | - | - |
| 動粘度 | 40°C(mm ² /s) | | 12.6 | 17.2 | 12.5 |
| | 100°C(mm ² /s) | | 2.7 | 3.4 | 2.8 |
| 全酸価(mgKOH/g) | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 相溶性 | | | 相溶 | 相溶 | 相溶 |
| 体積抵抗率(Ω・cm) | | | 2.8×10 ¹³ | 7.0×10 ¹³ | 3.5×10 ¹³ |
| 熱・加水分解安定 性試験Ⅰ | 試料油外観 | | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 触媒外観 | Cu | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | | Fe | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | | Al | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 体積抵抗率(Ω・cm) | | 4.5×10 ¹² | 1.2×10 ¹³ | 6.7×10 ¹² |
| | 全酸価(mgKOH/g) | | 0.39 | 0.41 | 0.53 |
| | FALEX試験 | | ピン摩耗量(mg) | 18 | 16 |
| 熱・加水分解安定 性試験Ⅱ | 試料油外観 | | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| | 動粘度 40°C(mm ² /s) | | 14.0 | 18.5 | 13.9 |
| | 全酸価(mgKOH/g) | | 3.32 | 3.12 | 2.98 |

【表 8】

| | | | 比較例 9 | 比較例 10 | 比較例 11 | 比較例 12 | 比較例 13 | |
|-------------------|--------------------------|----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----|
| 基油 (質量%) | | | 27 (100) | 28 (100) | 29 (100) | 30 (100) | 31 (100) | |
| 添加剤 (質量%) | | | - | - | - | - | - | |
| 動粘度 | 40℃(mm ² /s) | | 28.4 | 23.2 | 135.7 | 27.0 | 21.0 | |
| | 100℃(mm ² /s) | | 5.2 | 4.1 | 9.2 | 4.6 | 4.1 | |
| 全酸価(mgKOH/g) | | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| 相溶性 | | | 相分離 | 相分離 | 相分離 | 相分離 | 相分離 | |
| 体積抵抗率(Ω・cm) | | | 1.5×10 ¹³ | 3.8×10 ¹³ | 4.1×10 ¹³ | 5.2×10 ¹³ | 5.6×10 ¹³ | |
| 熱・加水分解安定 性試験 I | 試料油外観 | | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | |
| | 触媒外観 | Cu | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | |
| | | Fe | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | |
| | | Al | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | |
| | 体積抵抗率(Ω・cm) | | 5.3×10 ¹² | 2.0×10 ¹² | 4.9×10 ¹² | 3.1×10 ¹² | 1.8×10 ¹² | |
| | 全酸価(mgKOH/g) | | 1.05 | 0.48 | 0.39 | 0.56 | 0.98 | |
| FALEX試験 | | | ピン摩耗量(mg) | 16 | 22 | 28 | 20 | 19 |

表 1～8 に示した結果から明らかなように、本発明の冷凍機油組成物である実施例 1～20 の試料油は、H F C 冷媒と共に用いた場合に、動粘度、冷媒相溶性、電気絶縁性、耐加水分解性、熱安定性および潤滑性の全ての性能がバランスよく優れていた。

- 5 また、表 2 に示した結果から明らかなように、添加剤としてグリシジルエステル型エポキシ化合物を用いた場合にはより熱・加水分解安定性に優れ、リン化合物を用いた場合はより潤滑性に優れることが分かった。

産業上の利用可能性

- 10 以上説明したように、本発明の冷凍機油組成物によれば、H F C 冷媒および二酸化炭素や hidrocarbon などの自然系冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気絶縁性等に優れるとともに冷凍システムの高効率化を達成することが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 脂環式環および下記一般式 (1)



5 (上記式中、 R^1 は炭素数1～18のアルキル基を表す。)

で表されるエステル基を2個有し、かつ該エステル基の2個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した脂環式ジカルボン酸エステル化合物であって、

アルコール成分として、以下に示す(a)および(b)

10 (a) 炭素数1～5の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルコール

(b) 炭素数6～18の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルコール

を用いて得られた脂環式ジカルボン酸エステル化合物、

を含有する冷凍機油組成物。

15 2. 前記脂肪族アルコール(a)が、*n*-ブタノールおよび*n*-ペンタノールからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルコールである、請求項1に記載の冷凍機油組成物。

20 3. 前記脂肪族アルコール(a)が、*iso*-ブタノールおよび*iso*-ペンタノールからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルコールである、請求項1に記載の冷凍機油組成物。

4. 前記脂肪族アルコール(b)が、炭素数6～12の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルコールである、請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の冷凍機油組成物。

25 5. 前記脂肪族アルコール(b)が、炭素数7～9の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1つのアルコールである、請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の冷凍機油組成物。

6. 前記アルコール成分として用いられた前記脂肪族アルコール (a) と前記脂肪族アルコール (b) との比 (モル比) が 1 : 99 ~ 99 : 1 である、請求項 1 ~ 5 のうちのいずれか一項に記載の冷凍機油組成物。
7. エポキシ化合物を更に含有する、請求項 1 ~ 6 のうちのいずれか一項に記載の冷凍機油組成物。
- 5 8. 前記エポキシ化合物が、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物およびエポキシ化脂肪酸モノエステルからなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物である、請求項 7 に記載の冷凍機油組成物。
- 10 9. 前記エポキシ化合物が、グリシジルエステル型エポキシ化合物および脂環式エポキシ化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物である、請求項 7 に記載の冷凍機油組成物。
- 10 10. リン化合物を更に含有する、請求項 1 ~ 9 のうちのいずれか一項に記載の冷凍機油組成物。
- 15 11. 請求項 1 ~ 10 のうちのいずれか一項に記載の冷凍機油組成物と、非塩素含有フロンとを含有する冷凍機用流体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷. C10M105/36 // C10N30:00, C10N40:30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷. C10M105/36, C10N40:30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L(QUESTEL)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO, 97/21792, A1 (New Japan Chemical Co., Ltd.), 12 December, 1996 (12.12.96), Claims; implementation example & JP, 9-221690, A | 1-11 |
| A | JP, 8-134481, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 28 May, 1996 (28.05.96), Claims; Columns 3 to 4; implementation example (Family: none) | 1-11 |
| A | EP, 449406, A1 (TONEN CORPORATION), 31 January, 1991 (31.01.91) & JP, 3-252497, A & US, 5185092, A | 1-11 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 October, 2000 (02.10.00)Date of mailing of the international search report
17 October, 2000 (17.10.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. C10M105/36 // C10N30:00, C10N40:30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. C10M105/36, C10N40:30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (QUESTEL)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | WO, 97/21792, A1 (新日本理化株式会社) 12. 12月. 1996 (12. 12. 96) 特許請求の範囲、実施例 & JP, 9-221690, A | 1-11 |
| A | JP, 8-134481, A (松下電器産業株式会社) 28. 5月. 1996 (28. 05. 96) 特許請求の範囲、第3-4欄、実施例 (ファミリーなし) | 1-11 |
| A | EP, 449406, A1 (東燃株式会社) 31. 1月. 1991 (31. 01. 91) & JP, 3-252497, A & US, 5185092, A | 1-11 |

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 10. 00

国際調査報告の発送日

17.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483